

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-118019  
(43)Date of publication of application : 09.05.1995

---

(51)Int.CI. C01G 45/02  
B01D 53/86  
B01D 53/94  
// B01J 23/34

(21)Application number : 05-225996  
(22)Date of filing : 10.09.1993

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC  
(72)Inventor : YAMAMOTO SADAALKI  
MURAISHI TERUO  
FUKADA ISAO  
IKEDA KEIICHI  
TOKUMITSU MASAHIRO

---

(30)Priority

Priority number : 05212459 Priority date : 27.08.1993 Priority country : JP

---

## (54) PRODUCTION OF MANGANESE DIOXIDE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To industrially advantageously produce manganese dioxide having a large surface area, stable catalytic performance and high reliability with a small amt. of a mineral acid in a manner which is also advantageous to cost and is so clean as to suppress the production of ammonium sulfate, etc., as a by-product by neutralization.

**CONSTITUTION:** One of a permanganate and a divalent manganese compd. is added as a solid state to an aq. soln. of the other and they are subjected to oxidation and curing to produce the objective manganese dioxide having a large specific surface area.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-118019

(43)公開日 平成7年(1995)5月9日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
C 01 G 45/02				
B 01 D 53/86	ZAB			
53/94				
		B 01 D 53/36	ZAB	
		104 Z		
	審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全3頁) 最終頁に統く			

(21)出願番号 特願平5-225996

(22)出願日 平成5年(1993)9月10日

(31)優先権主張番号 特願平5-212459

(32)優先日 平5(1993)8月27日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000003126 三井東庄化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(72)発明者 山本 貞明 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東庄化学株式会社内
(72)発明者 村石 照男 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東庄化学株式会社内
(72)発明者 深田 功 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東庄化学株式会社内

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 二酸化マンガンの製造法

## (57)【要約】

【構成】 過マンガン酸塩と2価のマンガン化合物のいずれか一方の水溶液に他の一方を固体で添加し酸化、熟成することにより高比表面積の二酸化マンガンを製造する。

【効果】 鉛酸の使用量が少なく、また中和による硫安等の副生が少ないなどクリーンでコスト的にも有利に高表面積の、触媒性能の安定した信頼性の高い二酸化マンガンを工業的に有利に製造することが出来る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 過マンガン酸塩と2価のマンガン化合物を原料とする二酸化マンガンの製造法において、いずれか一方の水溶液に他の方を固体で添加し酸化、熱成することを特徴とする高比表面積の二酸化マンガンの製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、比表面積の高い二酸化マンガンの製造法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 乾電池材料としての二酸化マンガンはチタン等を陽極とし、これを硫酸マンガン、塩化マンガン、硝酸マンガン等のマンガン塩水溶液の電解液を介して陰極を配置し、これら両極間に電圧を印加して電解を行って陽極上に析出した二酸化マンガンを剥離、粉碎、中和、水洗、乾燥したものが多くもちいられている。また、自動車排ガス等に含まれる大気汚染物質として知られている一酸化炭素の接触酸化触媒の主要成分として用いられている二酸化マンガンは、2価のマンガン化合物を過マンガン酸カリウムなどの酸化剤で酸化する種々の化学反応法で調製されている。例えば、特開昭51-71299号では2価のマンガン化合物の硝酸酸性水溶液に過マンガン酸カリウムを添加して酸化する方法、特開昭54-106099号では硫酸マンガンと炭酸ナトリウムとから調製した炭酸マンガンを過マンガン酸カリウム等の酸化剤で酸化する方法、J. Am. Chem. Soc., 43巻, 1982 (1921) には硫酸マンガンの水溶液に硫酸を添加することで生成した硫酸マンガンのスラリーを過マンガン酸カリウムで酸化する方法が開示されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これら公知の方法は、製造法の観点からすると例えば、J. Am. Chem. Soc., 43巻, 1982 (1921) の方法では多量の硫酸を使用し、その中和のための工程が必要とされ、それゆえ工程が非常に煩雑であったり、多量の硫酸が副生する等の問題点があった。また水酸化マンガンや炭酸マンガンなどを酸化して二酸化マンガンを得る公知の方法では低温では分解に長時間を要し酸化が十分に進まず高温では粒子成長のために表面積の大きな二酸化マンガンを得られないなどの欠点があった。二酸化マンガンは種々の結晶形をとることが知られておりその結晶形が表面積の決定要因の一つとなっている。つまり高比表面積の二酸化マンガンを得るために結晶形の制御が必要とされていた。しかるに公知の方法では結晶形を制御することが困難なため表面積の大きい二酸化マンガンを再現性良く調製することが出来なかつた。そのため触媒性能も実用上満足のいくものでないなどの問題点があった。

## 【0004】

【問題点を解決するための手段】 本発明らは、上記の課

題を解決するため鋭意検討した結果、本発明を完成するに至ったものである。すなわち、本発明は、過マンガン酸塩と2価のマンガン化合物を原料とする二酸化マンガンの製造法において、いずれか一方の水溶液に他の方を固体で添加し酸化、熱成することを特徴とする高比表面積の二酸化マンガンの製造法である。

【0005】 本発明らは、過マンガン酸塩と2価のマンガン化合物から二酸化マンガンを調製する条件、および相変化について詳細に検討した結果、過マンガン酸塩と2価のマンガン化合物とから鉛酸を使うことなく高比表面積を持ち、一酸化炭素の接触酸化反応に対し、極めて高い触媒活性を持った二酸化マンガンを調製出来ることを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0006】 本発明において、2価のマンガン化合物は硫酸マンガン、硫酸アンモニウムマンガン、硝酸マンガン又は塩化マンガンであることが好ましい。また本発明で用いる過マンガン酸塩は、過マンガン酸カリウム、過マンガン酸ナトリウム、過マンガン酸バリウム等であり、これら過マンガン酸塩の二種以上を併用しても良い。過マンガン酸塩と2価のマンガン化合物のモル比は、0.5~2.0であり、好ましくは、0.6~1.5である。0.5より小さいと十分な酸化が起こらないため活性の高い二酸化マンガンとはならず、2.0より大きいと過マンガン酸塩の使用量が多過ぎて不経済となる。2価のマンガン化合物の水溶液に過マンガン酸塩を固体で添加する場合の2価のマンガン化合物水溶液の濃度は0.5~6.0mol/lであることが好ましく、また、過マンガン酸塩の水溶液に2価のマンガン化合物を固体で添加する場合の過マンガン酸塩水溶液の濃度は0.5~2.0mol/lであることが好ましい。かかる酸化、熱成の温度は、20°~150°Cであり、好ましくは40°~90°Cである。20°Cよりも低いと十分な速度で酸化処理が進行せず、又150°Cよりも高いと活性の高いマンガン酸化物とはならない。また、かかる酸化、熱成の時間は、温度にもよるが、通常、0.1~48時間であり、好ましくは0.5~24時間である。

## 【0007】

【実施例】 以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

## 実施例1

水250gに過マンガン酸カリウム60gを溶解し、攪拌しながら90°Cに加温する。次に、この水溶液に硫酸マンガン4~5水和物129gを添加し、添加終了後90°Cで1時間攪拌した。その後、濾過、1lの水で3回洗浄を行い、120°Cで15時間乾燥して二酸化マンガン80gを得た。比表面積は350m²/gであった。

## 【0008】 実施例2

水360gに硫酸アンモニウムマンガン6水和物222gを溶解し、攪拌しながら90°Cに加温する。次に、この水溶液に過マンガン酸カリウム60gを添加し、添加終了後70°C

で6時間攪拌した。その後、濾過、1Lの水で3回洗浄を行い、120°Cで15時間乾燥して二酸化マンガン79gを得た。比表面積は372m<sup>2</sup>/gであった。

## 【0009】比較例1

水250gに過マンガン酸カリウム60gを溶解し、攪拌しながら90°Cに加温する。次に、この水溶液に、水250gに硫酸マンガン4~5gを溶解した水溶液を添加し、添加終了後90°Cで1時間攪拌した。その後、濾過、1Lの水で3回洗浄を行い、120°Cで15時間乾燥して二酸化マンガン76gを得た。比表面積は200m<sup>2</sup>/gであった。

## 【0010】実施例3

実施例1、実施例2、比較例1および市販電解法の二酸化マンガンを用いて公知の方法に従って酸化触媒を製造した。硫酸銅CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 50gを水250mlに溶解して得られる硫酸銅水溶液(0.79mol/l)に30%苛性ソーダ水溶液を溶液pHが約10になるまで添加し水酸化銅の沈殿を得る。この沈殿を濾液pHが7.5以下になるまで十分洗浄する。次に実施例1、実施例2、比較例1または市販電解法の二酸化マンガン各10gに水を加えてスラリーとしたものに上述の水酸化銅3.9gを加えて十分攪拌混合した

後、濾過、洗浄、120°C、15時間乾燥して二酸化マンガ\*

10 \*ン-酸化銅系酸化触媒を製造した。以下、これらの触媒をそれぞれ触媒A、B、CまたはDとする。これら粉末状触媒1gを300mlのガラス容器にいれ、一酸化炭素20%を含む空気を導入密封し70°Cで接触反応させ反応に伴う一酸化炭素の減少速度をFT-IR分光光度計を用いて2200cm<sup>-1</sup>の一酸化炭素の吸収強度を測定することにより決定した。その結果一酸化炭素が始めの濃度の1/10になるまでに要する時間は触媒A、B、C、Dそれぞれ13分、12分、16分および33分であった。本実施例による二酸化マンガンを主体とした二酸化マンガ-酸化銅系酸化触媒が一酸化炭素除去に優れた性能を持つことがわかる。

## 【0011】

【発明の効果】本発明の二酸化マンガン製造法は、製造方法の観点からすると、鉛酸の使用量が少なく、また中和による硫安等の副生が少ないなどクリーンでコスト的に有利であるなどの利点がある。一方、製造される二酸化マンガンも触媒性能にとり基本的に重要な要素である比表面積が大きく一酸化炭素などの酸化除去に優れた性能を示すものである。この様に、本発明によれば、触媒性能の安定した信頼性の高い二酸化マンガンを工業的に有利に製造することが出来る。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.\*

// B01J 23/34

識別記号 庁内整理番号

ZAB A 8017-4G

F I

技術表示箇所

(72)発明者 池田 圭一

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

(72)発明者 德満 政弘

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内